Über

2-Methylpyrrolin und 2-Methylpyrrolidin.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Sebastian März

aus **Untrasried.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Korreferent:
Prof. Dr. Johann Hofer

Tag der Annahme der Dissertation: 1. März 1913.
Tag der mündlichen Prüfung: 11. März 1913.

München
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3
1913.

Über

2-Methylpyrrolin und 2-Methylpyrrolidin.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Sebastian März
aus **Untrasried.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Korreferent:
Prof. Dr. Johann Hofer

Tag der Annahme der Dissertation: 1. März 1913.
Tag der mündlichen Prüfung: 11. März 1913.

München
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3
1913.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Diese Arbeit habe ich im organisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Lipp, unter dessen Leitung dieselbe entstand, für seine Unterstützung und sein Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Desgleichen danke ich Herrn Professor Dr. Rohde für die wertvollen Ratschläge, welche er mir stets gerne erteilte.

Einleitung.

A. Lipp[1]) hat zuerst die Einwirkung von Ammoniak und primären aliphatischen Aminen auf das Bromid des normalen Acetobutylalkohols studiert. Er gelangte auf diesem Wege zu Tetrahydropyridinen, welche er durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Piperidinderivate überführen konnte.

Nachdem Lipp auch den normalen Acetopropylalkohol synthetisch dargestellt hatte, lag es für ihn nahe, auch das Verhalten des Bromides dieses Alkohols zu Ammoniak und Aminen zu untersuchen. Lipp[2]) vermutete richtig, daß das Brompropylmethylketon beim Behandeln mit Ammoniak ein Pyrrolderivat liefere und daß es sich überhaupt in dieser Hinsicht ganz ähnlich verhalte wie das Acetylbutylbromid. Auch stellte er diesbezügliche weitere Versuche in Aussicht.

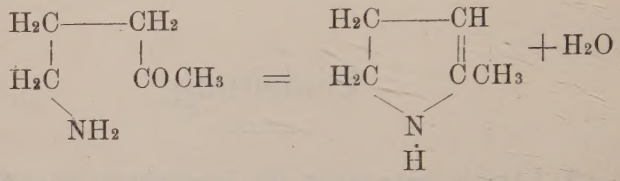
Trotzdem studierte Hielscher[3]) in Ladenburg's Laboratorium die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf das von ihm nach den Angaben Lipp's dargestellte Bromid des Acetopropylalkohols. Er konstatierte dabei die Bildung von zweifach hydrierten Pyrrolderivaten und zwar erhielt er aus Brompropylmethylketon und Ammoniak 2-Methylpyrrolin, aus Brompropylmethylketon und Methylamin 1,2-Dimethylpyrrolin. Die Reaktion zwischen Brompropylmethylketon und Ammoniak drückt Hielscher durch nachstehende Gleichung aus:

$$CH_3COCH_2CH_2CH_2Br + 2NH_3 = C_5H_9N + NH_4Br + H_2O.$$

Man darf wohl annehmen, daß sich primär durch Ersatz des Broms durch die Aminogruppe ein γ-Aminoketon

[1]) Ber. 25, 2190; Ann. chem. 289, 173.
[2]) Ber. 19, 2843.
[3]) Ber. 31, 277.

bildet, das dann durch Abspaltung von Wasser in 2-Methylpyrrolin übergeht.

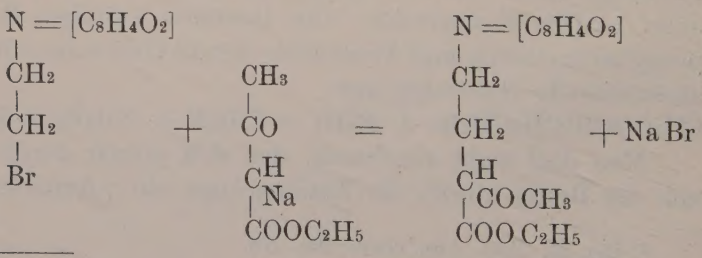


Außerdem findet hierbei noch eine zweite Reaktion statt, die weiter unten erwähnt wird.

Hielscher stellte verschiedene Doppelsalze der beiden Basen her und reduzierte das 1,2-Dimethylpyrrolin mit Zinn und Salzsäure zu dem entsprechenden 1,2-Dimethylpyrrolidin.

Mascarelli und Testoni[1]) führten dieselbe Reduktion auch noch am 2-Methylpyrrolin aus, das sie nach Hielscher's Angaben dargestellt hatten. Sie gingen dabei allerdings von nur einem Gramm dieser Base aus, konnten aber das durch die Reduktion erhaltene 2-Methylpyrrolidin durch den Schmelzpunkt seines Goldsalzes identifizieren. Die Angaben Hielscher's über das 2-Methylpyrrolin bestätigen diese beiden Forscher, desgleichen stimmen die Schmelzpunkte ihrer Salze dieser Base mit den von Hielscher angegebenen überein.

Auf zwei ganz anderen Wegen gelangte Gabriel zum 2-Methylpyrrolin. Die erstere von Gabriel[2]) angewandte Methode besteht darin, daß er auf Bromaethylphtalimid Natriumacetessigester einwirken läßt, wobei Phtalimidoaethylacetessigester nach folgender Reaktionsgleichung entsteht:



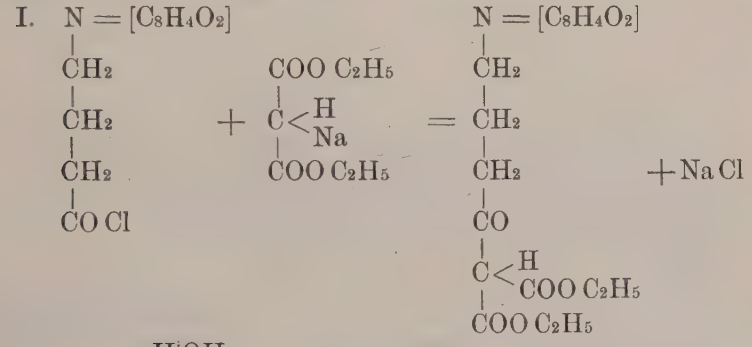
[1]) Gaz. chim. 33, II, 312 [1903]; Centralblatt 1904, I, 292.

[2]) Ber. 42, 1238.

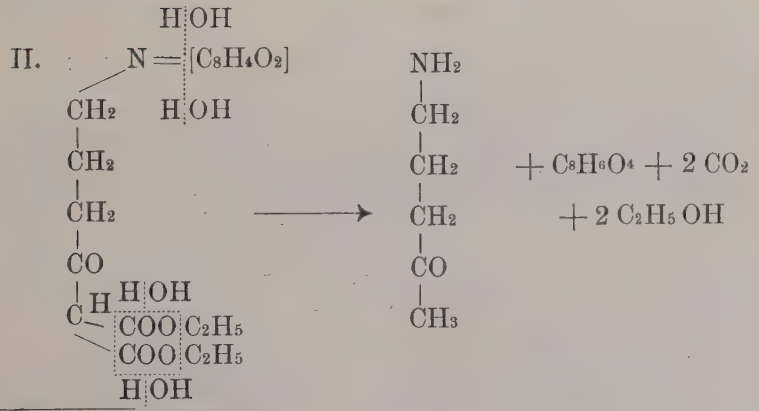
Dieser Phtalimidoäthylacetessigester gibt bei der Verseifung unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd γ-Phtalimidopropylmethylketon von der Formel CH_3COCH_2 $CH_2CH_2N[C_8H_4O_2]$. Letzteres geht nun durch weitere Hydrolyse in γ-Aminopropylmethylketon und, da dieses sofort Wasserabspaltung erleidet, in 2-Methylpyrrolin über.

Die zweite Methode, mittels derer Gabriel[1]) in Gemeinschaft mit Colman das 2-Methylpyrrolin erhielt, ist folgende: Er setzte Phtalimidobutyrylchlorid mit Natriummalonsäureester um und gelangte über den Phtalimidobutyrylmalonester, den er unter Abspaltung von Kohlensäure verseifte, wiederum zum γ-Aminopropylmethylketon bezw. zu seinem Anhydroprodukt, dem 2-Methylpyrrolin. Der ganze Vorgang läßt sich durch nachstehendes Schema ausdrücken.

I.

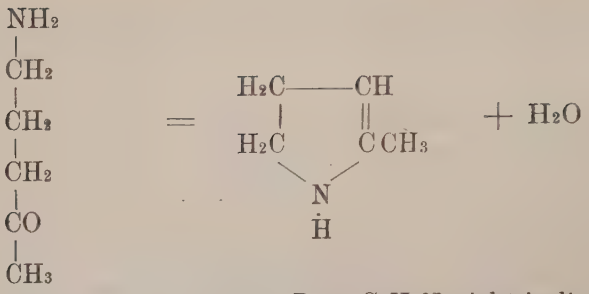


II.



[1]) Ber. 42, 1246.

III.



Gabriel hat die freie Base C_5H_9N nicht isoliert, wohl aber eine Reihe von Salzen damit hergestellt, deren Schmelzpunkte aber stark von denjenigen, die Hielscher angibt, abwichen. Er bereitete daher dieselben Salze auch mit der nach den Angaben Hielscher's dargestellten Base und konnte konstatieren, daß deren Schmelzpunkte tatsächlich mit denen seiner Salze übereinstimmten, was auf Ungenauigkeiten in der Arbeit Hielscher's schließen läßt.

Gabriel fand auch, daß das 2-Methylpyrrolin analog wie das 2-Phenylpyrrolin[1]) und das 2-Methyltetrahydropyridin[2]) die Eigenschaft besitzt, durch Benzoylchlorid und Kalilauge eine Aufspaltung des Ringes zu erleiden, so daß nicht das Benzoyl-2-methylpyrrolin, sondern das um ein Molekül Wasser reichere Benzoylderivat des γ-Aminopropylmethylketons sich bildet.

Da Gabriel nur die Salze des 2-Methylpyrrolins mit denen Hielscher's verglichen hatte, so schien es mir von Interesse, das gleiche mit der freien Base zu tun. Außerdem war es sehr wahrscheinlich, daß das 2-Methylpyrrolin in wässeriger Lösung nicht mehr als solches vorhanden ist, sondern daß eine Aufspaltung unter Addition der Bestandteile von 1 Mol. Wasser stattfindet und sich γ-Aminopropylmethylketon bildet, ganz analog wie es von Lipp und Widnmann[3]) für das N-Methyltetrahydropyrrolin nachgewiesen wurde. Daher wollte ich das γ-Aminopropylmethylketon durch verschiedene Derivate näher charakterisieren

[1]) Ber. 41, 519.
[2]) Ann. Chem. 289, 205.
[3]) Ber. 38, 2471.

und die Reduktion des 2-Methylpyrrolins in saurer Lösung in größerem Maßstabe als Mascarelli und Testoni[1]) ausführen. Endlich hoffte ich das 2-Methylpyrrolin durch Reduktion mittels Natriumamalgam in wässeriger Lösung in den dem γ-Aminopropylmethylketon entsprechenden sekundären Alkohol überzuführen, wobei ich von der Annahme ausging, daß in der wässrigen Lösung dieser Base das γ-Aminopropylmethylketon vorliege. Ich will gleich hier bemerken, daß ich auch auf diesem Wege das 2-Methylpyrrolidin erhielt, woraus hervorgeht, daß die Neigung zum Ringschluß eine außerordentlich große ist.

Zum Schluß führe ich einige Literaturangaben über dieses Imin an. Das 2-Methylpyrrolidin wurde zuerst 1887 von J. Tafel[2]) durch Reduktion des inneren Anhydrides der γ Aminovaleriansäure, also des 5-Methylpyrrolidons mit Natrium in amylalkoholischer Lösung dargestellt. Durch eine Reihe von Salzen, welche er teils in Gemeinschaft mit Neugebauer[3]), teils mit Fenner[4]) bereitete, hat er dieses Imin näher charakterisiert.

Merling[5]) führte das sogenannte Dimethylpiperidin von der Formel $CH_2 = CH(CH_2)_3N(CH_3)_2$ durch Anlagerung von Salzsäure und Erhitzen in das quaternäre Dimethyl-2-methylpyrrolidiniumchlorid und dieses durch Destillation in 1,2-Dimethylpyrrolidin über, aus dem Ladenburg[6]) Mugdan und Brzostovicz, indem sie das salzsaure Salz in trockenem Chlorwasserstoffgas erhitzten, unter Abspaltung von Chlormethyl das Chlorid des 2-Methylpyrrolidins erhielten.

Auf eine andere interessante Art gelangte in neuester Zeit J. von Braun[7]) zum 2-Methylpyrrolidin. Dieser Forscher benützte als Ausgangsmaterial das direkte Aufspaltungs-

---

[1]) Gaz. chim. 33, II, 312 [1903]; Centralbl. 1904, I, 292.
[2]) Ber. 20, 249.
[3]) Ber. 22, 1865.
[4]) Ber. 31, 906.
[5]) Ann. Chem. 264, 312.
[6]) Ann. Chem. 279, 351.
[7]) Ber. 43, 2867.

produkt des Benzoylpiperidins mit Phosphorpentachlorid, nämlich das Benzoyl-ε-chloramylamin von der Formel:

$$\begin{array}{l} NH-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Cl \\ | \\ COC_6H_5. \end{array}$$

Dieses verwandelte er zuerst mittels Jodnatrium in das Jodid, das er mit Trimethylamin behandelte, wodurch er schließlich folgende Verbindung erhielt:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_3NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH \\ J \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad COC_6H_5 \end{array}$$

Mit feuchtem Silberoxyd ließ sich daraus leicht die entsprechende Ammoniumbase gewinnen, welche bei der Destillation im Vakuum hauptsächlich zwei verschiedene Zersetzungsprodukte liefert:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!N-(CH_2)_5N\begin{array}{l} H \\ COC_6H_5 \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{l} = N(CH_3)_3 + H_2O \\ + CH_2 = CH\cdot(CH_2)_3N\begin{array}{l} H \\ COC_6H_5 \end{array} \end{array}$$

Amenylbenzamid

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!N-(CH_2)_5N\begin{array}{l} H \\ COC_6H_5 \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{l} = CH_3OH \\ + \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!N(CH_2)_5N\begin{array}{l} H \\ COC_6H_5 \end{array} \end{array}$$

Dimethylbenzoylpentamethylendiamin.

Das Amenylbenzamid gibt, wenn man es in konzentrierter Salzsäure löst und diese Lösung im Rohr auf 70° erhitzt, unter Anlagerung von Chlorwasserstoff δ-Chloramylbenzamid, das mit konzentrierter Salzsäure auf 160—170° erhitzt, unter Abspaltung von Benzoësäure in δ-Chloramylamin übergeht. Beim Erwärmen mit Alkali lagert sich das δ-Chloramylamin intramolekular in 2-Methylpyrrolidin um.

$$CH_3CHClCH_2CH_2CH_2NH_2 \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C\text{———}CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ H_2C \qquad C\!<\!\begin{array}{l} CH_3 \\ H \end{array} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad NH\cdot HCl \end{array}$$

Braun bestätigte im Allgemeinen die von den früheren Autoren gemachten Angaben und korrigierte nur die Schmelzpunkte einiger Salze des 2-Methylpyrrolidins.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Acetopropylalkohols.

Der als Ausgangsmaterial benötigte Acetopropylalkohol wurde von mir, abgesehen von einigen unwesentlichen Abänderungen nach dem von Lipp[1]) angegebenen Verfahren dargestellt. Eine Auflösung von 60 g Natrium (1 Mol.) in 650 g absolutem Alkohol wurde allmählich unter Abkühlung mit 325 g (1 Mol.) Acetessigester versetzt, worauf dann noch 470 g (1 Mol.) Aethylenbromid hinzugefügt wurden. Das Reaktionsgemisch füllte ich nach dem Vorgang von Perkin und Stenhouse[2]) in eine Reihe von Druckflaschen, sodaß diese zu zwei Dritteln voll waren. Letztere erhitzte ich acht Stunden lang verschlossen in einem siedenden Wasserbade. Nach dieser Zeit hatte sich auf dem Boden der Flaschen eine beträchtliche Menge von Bromnatrium abgesetzt, auch war die Reaktion des Gemenges nur mehr schwach alkalisch. Der Alkohol wurde nun möglichst abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Öl abgehoben. Zur Entfernung des noch in dem Öl enthaltenen Acetessigesters wurde es mit kalilaugehaltigem Wasser mehrmals durchgeschüttelt. Diese alkalische Waschflüssigkeit und die von dem Öl getrennte wässrige Flüssigkeit, welche viel Bromnatrium gelöst enthielt, wurden in eine Standflasche gefüllt, mit Schwefelsäure angesäuert und längere Zeit stehen gelassen. Nach einigen Wochen schieden sich aus der gelben Lösung jene haarförmigen Kristalle aus, welche zuerst von Lipp und Scheller[3]) erhalten und als

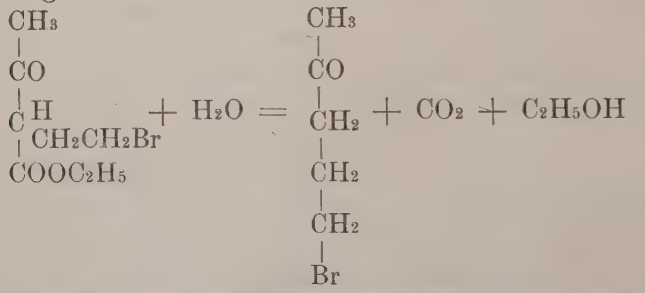
[1]) Ber. 22, 1196.

[2]) Journ. of the Chem. Soc. 1892, I, 67.

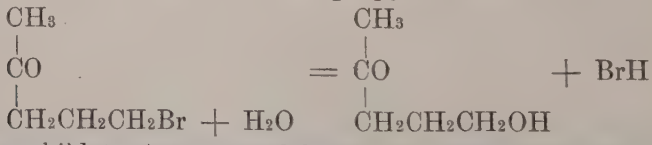
[3]) Scheller, Dissertation München, Techn. Hochschule und Ber. 42, 1967.

Paraorsellinsäureäthylester charakterisiert wurden. Ich begnügte mich, den Schmelzpunkt dieser Verbindung festzustellen und fand ihn in Übereinstimmung mit den genannten Autoren bei 61°.

Das oben erwähnte Öl, welches ein Gemenge von Bromaethylacetessigester, Diacetyladipinsäureester und unverändertem Aethylenbromid darstellt, wurde mit 500 g Wasser und 100 g Salzsäure (spez. Gew. 1,1) versetzt und 4—5 Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Dabei zersetzt sich nach Lipp der Bromaethylacetessigester nach folgender Reaktionsgleichung:



Das primär entstandene Brompropylmethylketon wird aber sofort weiter verseift zu Acetopropylalkohol.



Der gebildete Acetopropylalkohol ist nach beendigter Verseifung, welche man an dem fast vollständigen Aufhören der Kohlendioxydentwicklung erkennt, in der wässrigen Lösung enthalten und kann daraus durch Übersättigen mit Pottasche abgeschieden werden. Der unverseifbare, ölige, dunkelbraun gefärbte Rückstand, der der Hauptsache nach aus unverändertem Aethylenbromid und Diacetyladipinsäureester bestehen soll, wurde von mir nicht weiter untersucht.

Der mit Pottasche aus der wässrigen Lösung abgeschiedene rohe Acetopropylalkohol wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet und sodann auf 130° erhitzt, wobei der in ihm enthaltene Aethylalkohol abdestillierte und eine be-

trächtliche Menge Pottasche und Kaliumbromid ausgeschieden wurde. Den rückständigen Acetopropylalkohol läßt man einige Tage stehen, wobei sich abermals eine kleine Menge festen Salzes aus ihm abscheidet. Da der Acetopropylalkohol nicht unversetzt abdestilliert werden kann, wenn man bei gewöhnlichem Druck arbeitet, so geschah diese Operation im Vakuum, wobei er unter den in nachstehender Tabelle angegebenen Verhältnissen überdestilliert.

Druck:	Siedepunkt:
11 mm	96— 98°
30 »	112—114°
70 »	126—128°
110—116 »	145—150° (Lipp)
729 »	207—208° (Lipp)

Der von mir erhaltene Acetopropylalkohol stimmte in seinen Eigenschaften völlig mit den Angaben Lipp's überein. Ich erhielt ihn in einer Ausbeute von ca. 20 % der Theorie. Ein Oxim dieses Ketonalkohols wurde schon von Marshall und Perkin[1]) dargestellt; das Semicarbazon dagegen war bis jetzt nicht bekannt Da ich einen Vergleich zwischen diesen beiden Derivaten des Acetopropylalkohols und jenen des Acetyltrimethylens, welches ich bei der Darstellung des 2-Methylpyrrolins als Nebenprodukt bekam, ziehen wollte, so stellte ich sowohl das Oxim als auch das Semicarbazon des Acetopropylalkohols her.

Oxim des Acetopropylalkohols.

$CH_3CNOHCH_2CH_2CH_2OH$.

3 g des Acetopropylalkohols wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 3 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Dazu gab ich dann noch eine Lösung von 2 g Natriumkarbonat in wenig Wasser. Das Ganze ließ ich einige Tage im Vakuum über Schwefelsäure stehen, wobei aber keine Krystallbildung eintrat, sondern sich schließlich ein schwach gelb gefärbtes Öl absonderte, welches mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung trocknete ich mit Chlorcalcium, worauf

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 1891, I, 866 u. Centralblatt 1892, I, 19.

ich den Äther abdestillierte. Der ölige, zähflüssige Rückstand konnte durch Abkühlung auf —20° nicht zur Krystallisation gebracht werden. Ich analysierte daher das ölige Oxim nach mehrtägigem Stehen im Vakuum und nach eingetretener Gewichtskonstanz und erhielt folgende Resultate, welche mit der Formel $CH_3CNOHCH_2CH_2CH_2OH$ gut übereinstimmen:

I. 0.2889 g gaben 0.5430 g CO_2 und 0,2461 g H_2O.

II. 0.1547 g gaben 17.7 ccm feuchtes Stickgas bei 716 mm Barometerstand und 24° C.

III. 0.1640 g gaben 18.8 ccm feuchtes Stickgas bei 716 mm Barometerstand und 24° C.

Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C 51.28 %	51.25 %	—	—
H 9.40 »	9.46 »	—	—
N 11.97 »	—	12.00 %	12.08 %

Auch Marshall und Perkin[1]) erhielten das Oxim des Acetopropylalkohols nur in flüssiger Form. Durch einfaches Erhitzen auf 100° führten sie dasselbe in das um ein Molekül Wasser ärmere Anhydrid von der Formel C_5H_9NO über, welches sie als ein farbloses Öl beschreiben.

Semicarbazon des Acetopropylalkohols.

$CH_3C(NNHCONH_2)CH_2CH_2CH_2OH$.

2 g Acetopropylalkohol löste ich in möglichst wenig Wasser und gab dazu eine konzentrierte wässrige Lösung von 1 g salzsaurem Semicarbazid und eine ebensolche von 2 g wasserfreiem Kaliumacetat. Beim Schütteln des Reaktionsgemisches fiel sofort eine reichliche Menge eines voluminösen, weißen, krystallinischen Niederschlages aus, welcher abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das mehrmals umkrystallisierte Produkt zeigte den Schmelzpunkt 162—163°. Unter dem Mikroskop betrachtet erwiesen sich die Krystalle als rechteckige Blättchen. Die Analyse der im Vakuum über kon-

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 1891, I, 866.

zentrierter Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab die folgenden Werte, welche mit der Formel

$$CH_3C = N - NH$$
$$\quad | \qquad\quad |$$
$$\quad CH_2 \qquad CO$$
$$\quad | \qquad\quad |$$
$$\quad CH_2 \qquad NH_2$$
$$\quad |$$
$$\quad CH_2OH$$

übereinstimmen.

I. 0.1667 g Semicarbazon gaben 0.2756 g CO_2 u. 0,1304 g H_2O.
II. 0.2201 » » » 53.9 ccm feuchtes Stickgas bei 716 mm Barometerstand und 19° C.
III. 0 1803 g Semicarbazon gaben 44.8 ccm feuchtes Stickgas bei 717 mm Barometerstand und 22° C.

Berechnet für $C_6H_{13}O_2N_3$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	45.28 %	45.09 %	—	—
H	8.17 »	8.69 »	—	—
N	26.41 »	—	26.49 %	26.51 %.

Brompropylmethylketon.

$CH_3\,CO\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,Br$.

Die Darstellung des Bromides des normalen Acetopropylalkohols nahm ich genau nach den Angaben von Lipp[1]) vor. 60 g Acetopropylalkohol wurden allmählich unter Kühlung mit Brunnenwasser in 300 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure eingetragen, wobei Erwärmung und Braunfärbung der Flüssigkeit stattfand. Die bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure[2]) bereitete ich mir selbst durch Einfließenlassen von Brom in verdünnte Bromwasserstoffsäure, in der sich roter Phosphor befand. Das braunrote Reaktionsgemisch trägt man in das 5—6fache Volumen gekühlten Wassers ein, wobei sich das Bromid zum größten Teil als Öl abscheidet und schüttelt dann dasselbe mit Äther aus. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers bleibt das Brompropylmethylketon als ein dunkel gefärbtes Öl zurück, welches

[1]) Ber. 22, 1206.
[2]) Ann. Chem. 188, 74, Fussnote.

bei der Destillation im Vakuum bei 11 mm Druck bei 74° übergeht (Lipp 60 mm und 105—106°). Nach der Destillation stellt es eine farblose, angenehm riechende und leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche beim Aufbewahren sich allmählich dunkler färbt und zersetzt.

Darstellung des 2-Methylpyrrolins.

Hielscher[1]) stellte das 2-Methylpyrrolin in der Weise dar, daß er in die doppelte theoretische Menge 10prozentigen alkoholischen Ammoniaks das Brompropylmethylketon allmählich eintrug. Ich hielt es für einfacher, konzentriertes wässriges Ammoniak anzuwenden.

120 g Brompropylmethylketon gab ich nach und nach zu 500 ccm konzentriertem wässrigem Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0.95 (doppelte Menge der Theorie). Das Keton wurde in Portionen zu je 10 g eingetragen und jedesmal so lange geschüttelt, bis alles Öl in Lösung gegangen war. Dabei trat Erwärmung der Reaktionsflüssigkeit ein, der durch zeitweiliges Eintauchen in Eiswasser begegnet wurde. Ich brauchte zur Umsetzung dieser Menge des Ketons mit Ammoniak vier bis fünf Stunden. Die Flüssigkeit war dann braun gefärbt und der Geruch des Brompropylmethylketons nicht mehr wahrzunehmen. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch 24 Stunden stehen gelassen und hierauf mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd versetzt, um das Pyrrolin aus seinem bromwasserstoffsauren Salze frei zu machen. Hernach unterwarf man das Ganze einer Wasserdampfdestillation, wobei die Base mit den ersten 100 ccm des Destillates überging. Dasselbe war schwach weißlich getrübt und an der Oberfläche schwamm eine kleine Menge eines Öles. Aus dieser wässrigen Lösung wurde das Amin mit Pottasche abgeschieden und hierauf mit Kaliumkarbonat vier Stunden lang bei 60—70° getrocknet. Da Hielscher angibt, daß das 2-Methylpyrrolin bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck zum größten Teile zersetzt wird, so destillierte ich im Vakuum. Bei 90 mm

[1]) Ber. 31, 277.

Druck ging der größte Teil der Flüssigkeit bei 47—48° über. Das so erhaltene Produkt war eine farblose, leicht bewegliche, unangenehm ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 30 g, das sind ca. 50% der Theorie. Ich analysierte nun das auf diese Weise erhaltene Produkt und gelangte zu den folgenden Resultaten:

I. 0.2509 g gaben 0.5983 g CO_2 und 0.2429 g H_2O.
II. 0.2382 » » 0.5694 » » » 0 2348 » »
III. 0.1838 » » 18.7 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 716 mm Barometerstand.
IV. 0.2624 » » 26.7 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 715 mm Barometerstand.

Berechnet für C_5H_9N:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	72.29%	65.04%	65.20%	—	—
H	10.84 »	10.76 »	10.95 »	—	—
N	16.86 »	—	—	10.83%	10.92%

Aus diesen Resultaten ging deutlich hervor, daß ich noch kein reines 2-Methylpyrrolin in Händen hatte und ich suchte daher zunächst durch Anwendung eines schärferen Trockenmittels eventuell vorhandenes Wasser aus der Base zu entfernen und erwärmte dieselbe vier Stunden lang über körnigem Ätzkali, wobei ich zugleich die Wahrnehmung machen konnte, daß dadurch entgegen den Angaben Hielschers keine Zersetzung eintritt. Das auf diese Weise getrocknete Amin lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.2324 g gaben 0.5963 g CO_2 und 0.2282 g H_2O.
II. 0.1783 » » 0.4578 » » » 0.1811 » »
III. 0.1765 » » 19.6 ccm feuchtes Stickgas bei 20° und 717 mm Barometerstand.
IV. 0.1976 » » 22.2 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 718 mm Barometerstand.

Berechnet für C_5H_9N:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	72.29%	69.97%	70.03%	—	—
H	10.84 »	10.91 »	11.29 »	—	—
N	16.86 »	—	—	11.97%	12.07%

Aus diesen Werten war zu entnehmen, daß zwar durch Ätzkali der Base noch Wasser entzogen wurde, doch ließ speziell der niedere Stickstoffgehalt auf die Anwesenheit einer stickstoffärmeren oder stickstoffreien Substanz schließen, zumal ich der Base durch weiteres Trocknen über Ätzkali kein Wasser mehr entziehen konnte. Zur Entfernung von möglicher Weise vorhandenen nicht basischen Bestandteilen neutralisierte ich die wässrige Lösung des von mir erhaltenen Pyrrolins mit verdünnter Salzsäure und unterwarf diese Lösung, die einen angenehm ätherischen Geruch zeigte, der Wasserdampfdestillation. Es ging dabei mit den ersten 100 ccm eine Flüssigkeit über, welche eine schwache Trübung des Destillates verursachte und durch Pottasche aus demselben in ziemlich reichlicher Menge ausgesalzen werden konnte. Aus 20 g der so behandelten rohen Base erhielt ich 7 g des angenehm riechenden, leicht beweglichen Öles, auf das ich später zurückkommen werde und von dem ich an dieser Stelle schon sagen kann, daß es sich als Acetyltrimethylen erwies. Dieses entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Brompropylmethylketon in fast ebenso großer Menge wie das Methylpyrrolin, was Hielscher entgangen ist. Aus dem im Rückstande in wässriger Lösung befindlichen salzsauren 2-Methylpyrrolin machte ich mittels überschüssigem Ätzkali das 2-Methylpyrrolin selbst frei und schied es aus der Lösung durch weitere Zugabe von Ätzkali ab. Hierauf trocknete ich die Base durch vier Stunden langes Erwärmen über festem Ätzkali bei 70—80° und destillierte sie bei gewöhnlichem Luftdruck, wobei sie bei 103—104° ohne Zersetzung überdestillierte. Die von Acetyltrimethylen befreite, über Ätzkali getrocknete Base unterwarf ich wieder einer Analyse und erhielt folgende Resultate, welche der Theorie schon ziemlich nahe kommen:

I. 0.2321 g gaben 0.6118 g CO_2 und 0.2319 g H_2O.
II. 0.2694 » » 41.3 ccm feuchtes Stickgas bei 716 mm Barometerstand und 19°.
III. 0.2236 » » 34.4 ccm feuchtes Stickgas bei 716 mm Barometerstand und 20°.

Berechnet für C_5H_9N:		Gefunden: I.	II.	III.
C	72.29 %	71 89 %	—	—
H	10 84 »	11.10 »	—	—
N	16.86 »	—	16.58 %	16.55 %

Diese Werte ließen mich vermuten, das 2-Methylpyrrolin könnte noch etwas Wasser enthalten. Da aber mit Ätzkali kein Wasser mehr abgeschieden wurde, wandte ich als weiteres Trockenmittel Bariumoxyd an, ließ das 2-Methylpyrrolin 24 Stunden über diesem stehen und erwärmte es noch damit vier Stunden lang auf 70—80°, wobei tatsächlich noch etwas Wasser von dem Ätzbaryt aufgenommen wurde. Das so getrocknete Imin ging bei der Destillation bei 103—104° und 722 mm Barometerstand über und lieferte bei einer neuen Analyse folgende Werte, welche mit den berechneten gut übereinstimmen:

I. 0.1929 g gaben 0.5112 g CO_2 und 0.1945 g H_2O.
II. 0.2345 » » 0.6218 » » » 0.2347 » »
III. 0.1848 » » 29.4 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 714 mm Barometerstand.

Berechnet für C_5H_9N:		Gefunden: I.	II.	III.
C	72.29 %	72.27 %	72.31 %	—
H	10.84 »	11.20 »	11.12 »	—
N	16.86 »	—	—	16.99 %

Das reine 2-Methylpyrrolin ist eine vollkommen farblose, leicht bewegliche, unangenehm ammoniakalisch riechende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion. An der Luft zieht sie rasch Wasser an. Permanganatlösung wird durch sie erst nach einigen Sekunden entfärbt. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch die Dämpfe des 2-Methylpyrrolins in seiner Farbe nicht verändert. Nach meinen Bestimmungen ist das spezifische Gewicht dieser Base bei 20° bezogen auf Wasser von 20° = 0.8662 und bezogen auf Wasser von 4° = 0 8650. Hielscher gibt das spezifische Gewicht derselben zu 0.8995 bei 22° an, was meiner Ansicht nach darauf schließen läßt, daß er kein

wasserfreies Produkt in Händen hatte. Ich halte es auch für unmöglich, das 2-Methylpyrrolin mit Kaliumkarbonat von den letzten Spuren Wassers zu befreien. Trotzdem stimmen jedoch die Analysenresultate, die Hielscher angibt, mit den berechneten Werten vollkommen überein. Bei der Destillation der Base unter gewöhnlichem Luftdruck erhielt Hielscher eine bei 95—97° übergehende Flüssigkeit, doch soll sich dabei der größte Teil unter Braunfärbung zersetzen. Auch diese Angabe Hielschers kann ich nicht bestätigen. Wie ich schon oben bemerkte, siedet das 2-Methylpyrrolin bei 103—104° bei 7.2 mm Barometerstand. Dabei tritt nach meinen Beobachtungen jedoch keine Zersetzung ein und es hinterbleibt bei der Destillation von 20 g 2-Methylpyrrolin nur eine verschwindend kleine Menge eines braunen, flüssigen Rückstandes.

Das 2-Methylpyrrolin löst sich leicht im Wasser, wobei Erwärmung eintritt, desgleichen ist es in Alkohol und Äther sehr leicht löslich. Die reine Base läßt sich lange Zeit aufbewahren, ohne daß eine Zersetzung vor sich geht. Ein von mir vor sechs Monaten dargestelltes Produkt zeigt nur eine schwache Gelbfärbung. Von dem reinen 2-Methylpyrrolin stellte ich zunächst eine Reihe von Salzen dar, um einen Vergleich mit den von Gabriel und Hielscher gemachten Angaben ziehen zu können.

Platinsalz $[C_5H_9NHCl]_2\,PtCl_4$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurden 2 g Platinchlorid in wenig Wasser gelöst und zu einer Lösung von 1 g 2-Methylpyrrolin in Alkohol zugegeben. Beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisierte alsbald das Platinsalz in Form von orangegelben Nädelchen aus, welche in Alkohol verhältnismäßig schwer, in Wasser dagegen sehr leicht löslich sind. Das Platinsalz bräunt sich beim Erhitzen bei 150—160° und färbt sich immer dunkler. Bei 190—195° schmilzt es, wobei es sich unter Schwärzung und Gasentwicklung zersetzt. Gabriel gibt den gleichen Punkt zu ca. 200° an, während Hielscher den Schmelzpunkt bei 142° findet, eine Angabe, die allerdings falsch sein dürfte.

Die Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes lieferte folgende Zahlen:

I. 0.1396 g gaben beim Glühen 0.0468 g Pt.
II. 0.1581 » » » » 0.0528 » »

Berechnet für $[C_5H_9NHCl]_2PtCl_4$:	Gefunden: I.	II.
Pt 33.84 %	33.53 %	33.39 %

Goldsalz, $[C_5H_9NHCl]AuCl_3$.

Zu einer auf ca. 80° erwärmten Lösung von 1 g krystallisiertem Goldchlorid in 60 ccm Wasser gab ich 0.3 g 2-Methylpyrrolin, welches in 10 ccm heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert war. Beim Erkalten des Gemisches schied sich das Goldsalz in zitronengelben Krystallen aus, welche unter dem Mikroskop betrachtet sich als Blättchen von rhombischem Querschnitt erwiesen. Das Salz wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, da es sich im Dampftrockenschrank bei 100° unter Braunfärbung und Auftreten eines kampherähnlichen Geruches zersetzt. Es begann sich beim Erhitzen bei 140° zu bräunen und schmolz unter Zersetzung bei 155—156°. Hielscher gibt als Schmelzpunkt des Goldsalzes 108° an, Gabriel dagegen 154°. Man darf daher wohl annehmen, daß die Hielscher'sche Angabe falsch ist.

Zwei Goldbestimmungen, die in dem Salze vorgenommen wurden, lieferten das nachstehende Resultat:

I. 0.1471 g gaben 0.0690 g Au.
II. 0.1327 » » 0.0621 » »

Berechnet für $[C_5H_9NHCl]AuCl_3$:	Gefunden: I.	II.
Au 46.79 %	46.91 %	46.79 %

Pikrat des 2-Methylpyrrolins, $C_5H_9N{\cdot}C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Das Pikrat fiel beim Versetzen der in Äther gelösten Base mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung als ein zitronengelber Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das so erhaltene Salz zeigte die

Form von flachen, gelben, glänzenden Nadeln, welche übereinstimmend mit den Angaben Gabriels bei 120—121° schmolzen. In Alkohol und Wasser ist das Pikrat ziemlich leicht löslich, wogegen es aus Äther beinahe quantitativ auszufällen ist

Zwei im Pikrat vorgenommene Stickstoffbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

I. 0.1473 g gaben 24 5 ccm feuchtes Stickgas bei 716 mm Barometerstand und 21°.

II. 0 1247 g gaben 21 2 ccm feuchtes Stickgas bei 707 mm Barometerstand und 22°.

Berechnet für:	Gefunden:	
$[C_5H_9N]C_6H_2(NO_2)_3OH$:	I.	II.
N 17.95 %	17.82 %	17.88 %

Quecksilbersalz $C_5H_9NHCl \cdot 2\,HgCl_2$.

1 g 2-Methylpyrrolin wurde in ca. 10 ccm mit Salzsäure angesäuerten Wassers gelöst und zu einer konzentrierten Lösung von 4 g Quecksilberchlorid in Wasser gegeben. Das Quecksilbersalz fiel sofort als ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Das umkrystallisierte Produkt bestand aus weißen, stark lichtbrechenden Nädelchen, welche in Wasser schwer, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind. Das mehrmals umkrystallisierte Salz hatte den Schmelzpunkt 145°.

Auch Hielscher hat versucht ein Quecksilberchlordoppelsalz des 2-Methylpyrrolins darzustellen und will es als ein Öl erhalten haben, das er nicht zum Erstarren bringen konnte, eine Angabe, welche nach meinen Beobachtungen nicht richtig sein kann.

Zwei in dem Salze ausgeführte Quecksilberbestimmungen lieferten folgende Zahlen:

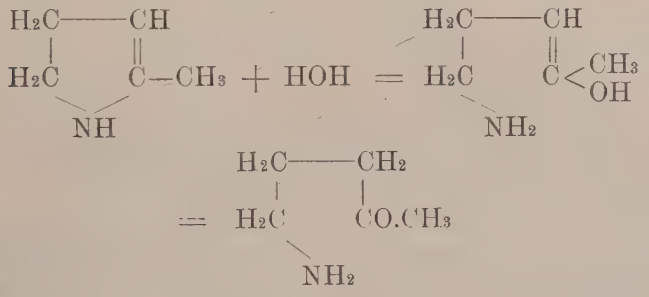
I. 0.2232 g gaben 0.1568 g HgS, bei 110° getrocknet.

II. 0.2498 » » 0.1748 » » » » » .

Berechnet für	Gefunden:	
$C_5H_9NHCl.2HgCl_2$:	I.	II.
Hg 60.48 %	60.56 %	60.33 %

Derivate des γ-Aminopropylmethylketons $CH_3COCH_2CH_2CH_2NH_2$.

In der Einleitung habe ich schon bemerkt, daß Gabriel[1]) beim Benzoylieren des 2-Methylpyrrolins die Benzoylverbindung des γ-Aminopropylmethylketons erhielt. Ich wiederholte diese Darstellung des γ-Benzoylamidopropylmethylketons und charakterisierte es dadurch als Keton, daß ich ein Oxim dieser Verbindung bereitete. Es gelang mir außerdem sowohl ein Oxim als auch ein Semicarbazon des γ-Aminopropylmethylketons darzustellen, doch erhielt ich diese Derivate nur in Form der salzsauren Salze. Durch die Herstellung dieser Derivate ist der Beweis erbracht, daß das 2-Methylpyrrolin im freien Zustand und in wässeriger Lösung nicht als solches, sondern als Aminopropylmethylketon vorhanden ist. Durch Anlagerung der Wasserbestandteile findet eine Aufspaltung des Ringes statt:



Benzoylverbindung des γ-Aminopropylmethylketons.

$CH_3COCH_2CH_2CH_2N{<}^{H}_{COC_6H_5}$.

5 g 2-Methylpyrrolin löste ich in 50 ccm 10prozentiger Natronlauge auf und fügte nach und nach unter Umschütteln und Abkühlung 10 g Benzoylchlorid hinzu. Nachdem ich alles Benzoylchlorid eingetragen hatte, schüttelte ich noch so lange, bis der Geruch nach demselben vollständig verschwunden war. Die Benzoylverbindung, welche sich zum größten Teil in öliger Form abgeschieden hatte, wurde hierauf

[1]) Ber. 42, 1238.

mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten desselben schied sie sich alsbald in Form von durchsichtigen, farblosen, kurzen Prismen ab, die einen rhombischen Querschnitt hatten. Das mehrmals aus Äther umkrystallisierte Produkt schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben Gabriels bei 67°.

In kaltem Wasser ist diese Benzoylverbindung sehr schwer löslich. Leichter löst sie sich in heißem Wasser und sehr leicht in Alkohol. In Äther ist sie verhältnismäßig schwer löslich.

Die Analyse des γ-Benzoylamidopropylmethylketons lieferte nachstehendes Resultat:

0.2671 g Substanz gaben 0.6872 g CO_2 und 0.1805 g H_2O.
0.1839 » » » 11.7 ccm feuchtes Stickgas bei 18.5° und 719 mm Barometerstand.

Berechnet für $CH_3CO\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,N\overset{H}{\underset{CO\,C_6H_5}{}}$:		Gefunden:
C	70.24 %	70.18 %
H	7.31 »	7.51 »
N	6.83 »	6.85 »

Oxim des γ-Benzoylamidopropylmethylketons.

$$CH_3\,CNOH\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,N\overset{H}{\underset{CO\,C_6H_5}{}}$$

1 g der Benzoylverbindung wurde in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins versetzt, das in wenig Wasser gelöst war. Dann fügte ich noch die berechnete Menge Natriumkarbonat hinzu und erwärmte das Ganze eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade am Rückflußkühler. Beim Verdunsten des Alkohols schied sich schließlich das Oxim als Öl ab, welches bald erstarrte. Die Kristalle bestanden aus feinen weißen Nädelchen, welche zu Warzen vereinigt waren. Das wiederholt aus Alkohol umkristallisierte Oxim hatte den Schmelzpunkt 116—117°. In kaltem Wasser ist es nun schwer löslich; etwas leichter löst es sich in heißem Wasser.

Die Analyse des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Produktes ergab die folgenden Zahlen:

0.1797 g gaben 0.4305 g CO_2 und 0.1212 g H_2O.
0.1099 g gaben 13.2 cm feuchtes Stickgas bei 21° und 706 mm Barometerstand.

Berechnet für $CH_3CNOH\,CH_2\,CH_2\,CH_2N\overset{H}{\underset{CO\,C_6H_5}{}}$:		Gefunden:
C	65.45 %	65.35 %
H	7.28 »	7.49 »
N	12.72 »	12.68 »

Oxim des γ-Aminopropylmethylketons.
$CH_3CNOH\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,NH_2$.

Zu einer Lösung von 3 g 2-Methylpyrrolin gab ich etwas mehr als die berechnete Menge salzsauren Hydroxylamins, welches in wenig Wasser gelöst war. Es trat eine spontane Erwärmung des Reaktionsgemisches von 20° auf 40° ein. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war der Geruch nach der Base vollständig verschwunden und ein schwacher Kamphergeruch wahrzunehmen. Nach zweitägigem Stehen des Reaktionsgemisches im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure kristallisierte das salzsaure Oxim in wasserhellen, glasglänzenden Blättchen von ca. 1 mm Dicke und 3—4 mm Länge aus, die einen rhombischen Querschnitt hatten. In Wasser ist diese Verbindung leicht löslich; in kaltem Alkohohl ist sie ziemlich schwer, in heißem dagegen verhältnismässig leicht löslich. Die durch Umkristallisieren aus Alkohol erhaltenen Kristalle schmolzen bei 154°.

Zwei Chlorbestimmungen ergaben die nachstehenden Werte:

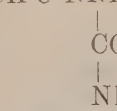
I. 0.2262 g gaben 0.2109 g AgCl.
II. 0.2449 g gaben 0.2294 g AgCl.

Berechnet für $CH_3NOH\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,N\overset{H_2}{\underset{H\,Cl}{}}$:		Gefunden: I.	II.
Cl	23.25 %	23.06 %	23.17 %

Aus dem eben beschriebenen salzsauren Salz suchte ich das Oxim des freien Aminoketons darzustellen, indem ich 1 g des salzsauren Oxims in Wasser löste und mit der

berechneten Menge Natriumkarbonat versetzte und dann mit absolutem Äther ausschüttelte. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine kleine Menge eines Rückstandes, der nach 2-Methylpyrrolin roch und nicht weiter untersucht werden konnte, da es mir nicht möglich war, ein größeres Quantum desselben zu erhalten.

Semicarbazon des γ-Aminopropylmethylketons.



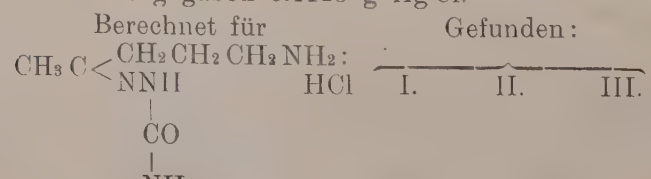
Ich ging aus von 1 g 2-Methylpyrrolin, welches in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge salzsauren Semicarbazids versetzt wurde. Es trat dabei eine Erwärmung des Gemisches von 20° auf 50° ein. Zur Vollendung der Reaktion erwärmte ich noch ½ Stunde auf dem kochenden Wasserbade. Nach mehrtägigem Stehen des Reaktionsgemisches im Vakuum über Schwefelsäure und nach fast vollständigem Verdunsten des Wassers kristallisierte schließlich das Semicarbazon der salzsauren Base in weißen Kriställchen aus, die in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol verhältnismäßig schwer, in heißem dagegen ziemlich leicht löslich sind. Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt bestand aus feinen, weißen, zugespitzten Kristallnädelchen, welche zu Warzen vereinigt waren und bei 161—162° schmolzen, wobei Gasentwicklung auftrat.

Die Analyse des Semicarbazons des γ-Aminopropylmethylketonchlorhydrates ergab das nachstehende Resultat:

I. 0.2260 g gaben 0.3080 CO_2 und 0.1643 g H_2O.

II. 0.1365 g gaben 36.2 ccm feuchtes Stickgas bei 20.5° und 725 mm Barometerstand.

III. 0.1517 g gaben 0.1115 g AgCl.



C	37.04%	37.17%	—	—
H	7.72 »	8.08 »	—	—
N	28.80 »	—	28.84%	—
Cl	18.21 »	—	—	18.17%

Bei einem Versuch, aus dem Semicarbazon des salzsauren Aminoketons das freie Semicarbazon darzustellen, erhielt ich eine sehr kleine Menge eines flüssigen, nach 2-Methylpyrrolin riechenden Produktes, das ich aber nicht weiter untersuchte. Es scheint, daß sich das Semicarbazon der freien Base äußerst leicht zersetzt.

Reduktion des 2-Methylpyrrolins zu 2 Methylpyrrolidin.

a) Reduktion in saurer Lösung.

Wie ich bereits in der Einleitung erwähnt habe, wurde das 2-Methylpyrrolin schon von Mascarelli und Testoni[1]) mittels Zinn und Salzsäure reduziert. Doch gingen diese beiden Autoren von nur 1 g des 2-Methylpyrrolins aus und es schien mir von Interesse, diese Reduktion in größerem Maßstabe auszuführen.

10 g 2-Methylpyrrolin wurden in 100 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·1 gelöst und mit 20 g Zinn am Rückflußkühler erhitzt, so daß beständig eine lebhafte Wasserstoffreaktion stattfand. Ich setzte diese Reduktion 4—5 Tage lang fort und fügte, wenn nötig, wiederum Zinn und Salzsäure zu. Bei Einhaltung einer kürzeren Zeit fand keine vollständige Reduktion statt. — Der wässerige Kolbeninhalt, der anfangs schwach gelb gefärbt war, wurde nach beendigter Reaktion vollkommen farblos. Beim Erkalten und längerem Stehen der Reduktionsflüssigkeit erstarrt fast das Ganze zu einer strahligen Masse, indem sich das **Zinnchlorürdoppelsalz** des 2-Methylpyrrolidins abscheidet. Die einzelnen Kristalle desselben bestehen aus 3—5 cm langen, flachen, durchsichtigen, glasglänzenden Prismen, welche bei

[1]) Gaz. chim. 33, II, 312 [1903]; Centralbl. 1904, I. 292.

140° glatt schmelzen. In Wasser lösen sie sich leicht, wobei eine weiße Trübung entsteht; durch angesäuertes Wasser gehen sie dagegen vollkommen klar in Lösung. In kaltem Alkohol ist dieses Doppelsalz sehr schwer, in heißem dagegen leicht löslich.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Zinnchlorürdoppelsalzes ergab folgende Zahlen:

0.3181 g gaben 0.1538 g SnO_2 und 0.4371 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_{11}NHClSnCl_2$:		Gefunden:
Sn	38.22%	38.10%
Cl	34.15 »	33.99 »

Die Hauptmenge der Kristalle löste ich durch Erwärmen des Kolbeninhaltes auf, versetzte die Lösung mit Ätzkali im Überschuß und destillierte die freigemachte Base mit Wasserdampf ab. Diese geht sehr leicht über und ist in den ersten 100 ccm des Destillates vollständig enthalten. Aus diesem wurde das 2-Methylpyrrolidin durch festes Ätzkali abgeschieden und nach dem Abheben 4 Stunden lang über gekörntem Ätzkali durch Erwärmen auf 70—80° getrocknet. Um die Base von den letzten Spuren Wassers zu befreien, ließ ich dieselbe noch 24 Stunden über Ätzbaryt stehen, wobei tatsächlich noch eine kleine Menge Wasser durch das Bariumoxyd aufgenommen wurde. Die getrocknete Base destillierte ich bei gewöhnlichem Luftdruck. Sie siedet konstant bei 94—95° und 720 mm Barometerstand, ohne sich zu zersetzen.

Die frisch destillierte Base gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.2735 g gaben 0.7092 g CO_2 und 0.3208 g H_2O.
II. 0.1741 g gaben 0.4507 g CO_2 und 0.2056 g H_2O.
III. 0.2359 g gaben 36.8 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 721 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_5H_{11}N$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	70.59%	70.72%	70.64%	—
H	12.94 »	13.04 »	13.12 »	—
N	16.47 »	—	—	16.56%

Das 2-Methylpyrrolidin ist eine unangenehm ammoniakalisch riechende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Dämpfe eingeatmet Kopfschmerzen verursachen. Kaliumpermanganat wird durch diese Base erst nach einigen Sekunden entfärbt; ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan färbte sich in den Dämpfen derselben nur schwach gelblich. Das spezifische Gewicht des 2-Methylpyrrolidins ist bei 20° bezogen auf Wasser von 20° 0.8384, bezogen auf Wasser von 4° 0,8372. Tafel und Fenner[1]) geben das spezifische Gewicht des 2-Methylpyrrolidins bei 20° bezogen auf Wasser von 20° zu 0.84 an.

b) Reduktion in alkalischer Lösung.

Da ich vermutete, daß bei der Reduktion des 2-Methylpyrrolins in alkalischer Lösung unter Umständen nicht 2-Methylpyrrolidin, sondern der dem γ-Aminopropylmethylketon entsprechende sekundäre Alkohol entstehen würde, so unterwarf ich das 2-Methylpyrrolin der Reduktion mit Natriumamalgam.

5 g der Base wurden in 300 ccm Wasser gelöst und mit 250 g 3½prozentigem Natriumamalgam portionenweise versetzt. Nach jeder einzelnen Portion wurde so lange geschüttelt, bis alles Natrium verbraucht war. Der dabei auftretenden Erwärmung wurde durch Kühlung mit Eiswasser begegnet. Nach ca. 10 Stunden war die Reduktion beendet. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit Wasserdampf behandelt, wobei mit den ersten 50 ccm eine Base überging, deren Geruch derselbe wie der des 2-Methylpyrrolidins war. Aus dem wässrigen Destillat schied ich die Base mittels Ätzkali ab und trocknete sie auf die gleiche Weise wie das 2-Methylpyrrolidin, das ich durch Reduktion in saurer Lösung dargestellt hatte. Bei der Destillation zeigte die Base den gleichen Siedepunkt wie das 2-Methylpyrrolidin. Auch glich sie in ihren Salzen völlig der vorhin genannten Base, so daß kein Zweifel mehr darüber entstehen konnte, daß sich anstatt des erwarteten Aminoalkohols

[1]) Ber. 31. 906.

$$CH_3C<\begin{matrix}OH\\HCH_2CH_2CH_2NH_2\end{matrix}$$

2-Methylpyrrolidin gebildet hatte.

Salze des 2-Methylpyrrolidins.

Um die Identität der von mir dargestellten Base mit dem von früheren Autoren erhaltenen 2-Methylpyrrolidin ganz sicher nachzuweisen, stellte ich eine Reihe von Salzen damit her.

Platinsalz $[C_5H_{11}NHCl]_2PtCl_4$.

Zu einer auf ca. 80° erwärmten Lösung von 1 g 2-Methylpyrrolidin in Alkohol, welche mit etwas Salzsäure angesäuert war, gab ich 2 g Platinchlorid in konzentrierter alkoholischer Lösung. Beim Erkalten des Gemisches krystallisierte alsbald das Platinsalz in orangeroten Nädelchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden und dann bei 195—200° unter Zersetzung schmolzen. Der Schmelzpunkt dieses Salzes ist sehr variabel, je nach dem Tempo des Erhitzens. J. von Braun[1]) gibt ihn zu 181—192° an, während Tafel und Fenner[2]) ihn bei 206—207° fanden.

In Wasser löst sich das Platinsalz sehr leicht, in kaltem Alkohol dagegen im Gegensatz zu heißem äußerst schwer.

Zwei in dem bei 100° getrockneten Salz ausgeführte Platinbestimmungen lieferten die folgenden Zahlen:

I. 0.1088 g gaben 0.0366 g Pt.
II. 0.1200 » » 0.0405 » »

Berechnet für $[C_5H_{11}NHCl]_2PtCl_4$:	Gefunden:	
	I.	II.
Pt 33.61 %	33.63 %	33.75 %

Goldsalz $[C_5H_{11}NHCl]AuCl_3$.

Das Goldsalz stellte ich in der Weise dar, daß ich zu einer Lösung von 1 g krystallisiertem Goldchlorid in ca. 50 ccm Wasser von 80° 0.5 g 2-Methylpyrrolidin gab, das

[1]) Ber. 43, 2867.
[2]) Ber. 31, 908.

in 10 ccm heißen Wassers gelöst war. Beim Erkalten der Lösung fiel das Goldsalz in Form von kurzen, gelben Nädelchen aus, welche bei 162° zu erweichen begannen und bei 167—168° vollständig schmolzen. Auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser trat keine Erhöhung dieses Schmelzpunktes ein. Mascarelli und Testoni[1]) geben denselben zu 162°, Tafel und Fenner[2]) zu 158—161° an. Das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei zwei Goldbestimmungen nachstehende Zahlen:

I. 0.2346 g gaben 0.1086 g Au.
II. 0.1131 » » 0.0523 » »

Berechnet für	Gefunden:	
$[C_5H_{11}NHCl]AuCl_3$:	I.	II.
Au 46.40%	46.29%	46.24%

Quecksilbersalz $[C_5H_{11}NHCl].5HgCl_2$.

In die salzsaure, wässrige Lösung von 1 g 2-Methylpyrrolidin gab ich das sechsfache der berechneten Menge Quecksilberchlorids, das in heißem Wasser gelöst war. Beim Erkalten des Gemisches fiel das Quecksilbersalz in Form von wohlausgebildeten, kurzen, rhomboederähnlichen Krystallen aus. Das mehrere Male aus Wasser umkrystallisierte Salz begann bei 185° zu erweichen und bei 195° zu schmelzen, doch war erst bei ca. 210° vollkommen niedergeschmolzen. In Alkohol und Äther ist dieses Salz schwer löslich.

Die Analyse desselben ergab nachstehendes Resultat:
I. 0.2422 g Substanz ergaben 0.1901 g HgS und 0.2581 g AgCl.
II. 0.2038 » » » 0.1601 » HgS » 0.2170 » »

Berechnet für	Gefunden:	
$[C_5H_{11}NHCl].5HgCl_2$:	I.	II.
Hg 67.78%	67.64%	67.83%
Cl 26.39 »	26.35 »	26.34 »

Ich habe eingangs meiner Arbeit erwähnt, daß auch Ladenburg, Mugdan und Brzostovicz[3]) das 2 Methyl-

[1]) Centralbl. 1904, I, 40.
[2]) Ber. 31, 906.
[3]) Ann. Chem. 279, 351.

pyrrolidin, bezw. verschiedene Salze desselben erhalten haben. Die genannten Forscher geben aber für ihre Salze Schmelzpunkte an, die von den von andern Autoren und von mir gefundenen sehr verschieden sind. Doch geben sie gerade für das Quecksilbersalz dieselbe Zusammensetzung an wie ich, so daß ich sicher glaube, daß sie trotz der übrigen abweichenden Angaben das 2-Methylpyrrolin in Händen hatten.

Pikrat des 2-Methylpyrrolidins.

$C_5H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

1 g 2-Methylpyrrolidin wurde in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 3 g Pikrinsäure versetzt. Im Gegensatz zum 2-Methylpyrrolin, bei dem unter diesen Verhältnissen eine fast quantitative Fällung des Pikrates eintrat, fiel hier überhaupt kein Niederschlag aus. Erst beim Verdunsten des Äthers krystallisierte das Pikrat allmählich in großen, gelben, durchsichtigen Prismen aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert bei 91° glatt schmelzen. In Wasser ist das Pikrat ebenfalls ziemlich leicht löslich.

Zwei mit dem 2-Methylpyrrolidinpikrat ausgeführte Stickstoffbestimmungen lieferten folgende Werte:

I 0.1497 g gaben 25.0 ccm feuchtes Stickgas bei 23° und 719 mm Barometerstand.

II. 0.1987 » » 33.2 » feuchtes Stickgas bei 22° und 720 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_5H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden: I.	II.
N 17.83 %	17.78 %	17.87 %

Benzoylverbindung.

$C_5H_{10}NCOC_6H_5$.

Während beim 2-Methylpyrrolin durch Benzoylchlorid und Kalilauge Aufspaltung des Fünfringes und Bildung des γ-Benzoylamidopropylmethylketon eintrat, entsteht beim Benzoylieren des 2-Methylpyrrolidins die Benzoylverbindung dieser Base.

3 g 2-Methylpyrrolin löste ich in 50 ccm 10 prozentiger Kalilauge und setzte nach und nach 9 g (berechnet 4.2 g) Benzoylchlorid unter Umschütteln und Kühlung mit Brunnenwasser hinzu. Nachdem das Benzoylchlorid eingetragen war, schüttelte ich das Ganze noch so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war und ließ das Gemisch über Nacht stehen. Darauf ätherte ich die Benzoylverbindung, welche sich zum Teil als Öl abgeschieden hatte, aus und trocknete diese ätherische Lösung über Chlorcalcium. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein Öl zurück, das auch durch Abkühlung auf —20° nicht erstarrte. Ich brachte daher dieses farblose, ölige Benzoylprodukt durch längeres Aufbewahren im evakuierten Exsiccator zur Gewichtskonstanz und unterwarf es darauf der Analyse, welche folgendes Resultat ergab.

I 0.1791 g gaben 0.4999 g CO_2 und 0.1286 g H_2O.
II. 0 2031 » » 14.2 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 717 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_5H_{10}NCOC_6H_5$:		Gefunden: I.	II.
C	76.19 %	76 12 %	—
H	7.94 »	7.98 »	—
N	7.40 »	—	7.51 %

Jodmethylat des 2-Methylpyrrolidins.
$C_5H_{10}N(CH_3)_2J$.

3 g 2-Methylpyrrolidin löste ich in der fünffachen Menge Methylalkohol und versetzte diese Lösung mit 3 g Ätzkali (1½ Mol), welches in möglichst wenig Wasser gelöst war. Hierauf ließ ich in die Mischung, welche sich in einem Kolben mit Rückflußkühler befand, langsam 15 g Jodmethyl (3 Mol.) zufließen. Es trat Erwärmung und Sieden des Reaktionsgemisches ein. Nach vollständiger Zugabe des Jodmethyls erwärmte ich noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und destillierte dann das überschüssige Jodmethyl und den Methylalkohol ab. Der Rückstand wurde mit etwas Kalilauge versetzt und dann mit Wasserdampf

behandelt, um die etwa durch Zerlegung primärer, sekundärer und tertiärer Jodide entstandenen Basen zu entfernen, neutralisiert und eingedampft und hierauf mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten desselben bleibt das Jodmethylat in Form von Würfelchen zurück. Am Lichte färbt es sich allmählich gelb, auch ist es schwach hygroskopisch. In Wasser ist es leicht löslich, dagegen ist es in Äther unlöslich und kann aus einer alkoholischen Lösung mit Äther ausgefällt werden. Das trockene Jodmethylat kann bis über 300° erhitzt werden ohne zu schmelzen.

I. 0.2387 g gaben 0.2321 g AgJ.
II. 0.1374 » » 0.1342 » »

Berechnet für	Gefunden:	
$C_5H_{10}N(CH_3)_2J$:	I	II.
J 52.68 %	52.56 %	52.79 %

J. von Braun[1]) und Willstätter[2]) haben über dieses Jodmethylat dieselben, oben erwähnten Angaben gemacht.

Chlormethylat des 2-Methylpyrrolidins.

$C_5H_{10}N(CH_3)_2Cl$.

5 g Jodmethylat wurden in Wasser gelöst und mit einem kleinen Überschuß frisch gefällten Chlorsilbers versetzt. Nach zweistündigem Durchrühren des Gemisches wurde vom gebildeten Jodsilber und vom überschüssigen Chlorsilber abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen, wobei das Chlormethylat in farblosen Nadeln und Blättchen auskrystallisierte. Das Chlormethylat des 2-Methylpyrrolidins ist ziemlich stark hygroskopisch.

Platinsalz des Chlormethylates.

$[C_5H_{10}N(CH_3)_2]_2PtCl_6$.

Das Platinsalz des Chlormethylates stellte ich her, indem ich zu der wässrigen, salzsauren Lösung 0.5 g desselben eine ebensolche von 1 g Platinchlorid gab. Beim Verdunsten

[1]) Ber. 43, 2867.
[2]) Ber. 33, 374.

des Lösungsmittels schied sich das Platinsalz nach und nach in Form von orangegelben Oktaedern ab, die aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, umkrystalliert wurden. Beim Erhitzen färbt sich das Platinsalz von 225° an allmählich dunkler und schmilzt bei 237—240°. Bei 240—245° tritt Zersetzung unter Schwärzung und Gasentwicklung ein.

Zwei Platinbestimmungen, welche ich in dem Salz ausführte, ergaben folgende Werte:

I. 0.1458 g Salz gaben 0.0444 g Pt.
II 0.1845 » » » 0.0563 » »

Berechnet für	Gefunden:	
$[C_7H_{16}N]_2PtCl_6$:	I.	II.
Pt 30.69%	30.45%	30.53%

Meine Angaben über das Platinsalz des Chlormethylates stimmen mit denen der früheren Autoren überein.

Goldsalz des Chlormethylates.

$[C_7H_{16}N]\,AuCl_4$.

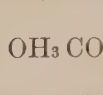
Dieses Salz fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung des Chlormethylates mit überschüssigem Goldchlorid als goldgelber, kristallinischer Niederschlag aus, den ich aus $^1/_{10}$ normaler Salzsäure umkristallisierte Das umkristallisierte Produkt bestand aus gelben Nädelchen, welche bei 275° sich dunkler färbten und bei 280° zu schmelzen begannen. Bei 285° trat vollständige Zersetzung ein.

Das bei 100° getrocknete Salz gab folgendes Analysenresultat:

I. 0.1605 g gaben 0.0690 g Au
II. 0.1801 g gaben 0.0774 g Au.

Berechnet für	Gefunden:	
$[C_7H_{16}N]\,AuCl_4$:	I.	II.
Au 43.09%	42.98%	42.97%

Acetyltrimethylen.



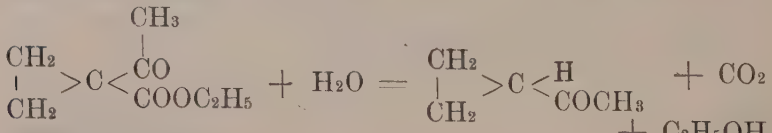
Wie bereits erwähnt, erhielt ich das 2-Methylpyrrolin beim Behandeln von Brompropylmethylketon mit Ammoniak nicht in reiner Form, sondern gemengt mit einer stickstofffreien, angenehm ätherisch riechenden Flüssigkeit, welche ich dadurch von 2-Methylpyrrolin trennen konnte, daß ich die angesäuerte rohe Base einer Wasserdampfdestillation unterwarf. Die ersten Anteile des wässerigen Destillates enthielten das angenehm riechende ätherische Öl, das zum größten Teile darin gelöst war und mit Pottasche aus dieser Lösung abgeschieden wurde. Hierauf trocknete ich dasselbe durch mehrstündiges Erwärmen auf 70—80° über Kaliumkarbonat und destillierte es dann bei gewöhnlichem Luftdruck, wobei die Hauptmenge bei 110—112° und 720 mm Barometerstand überging. Das flüssige Destillat, welches vollkommen farblos war, wurde einer Elementaranalyse unterzogen, welche nachstehendes Resultat ergab:

I. 0.1814 g gaben 0.4739 g CO_2 und 0.1587 g H_2O.
II. 0.1892 g gaben 0.4939 g CO_2 und 0.1650 g H_2O.

Berechnet für :		Gefunden: I.	II.
C	71.42 %	71.25 %	71.20 %
H	9.52 »	9.72 »	9.69 »

Aus diesem Analysenresultat und aus dem Siedepunkt der Flüssigkeit schloß ich, daß dieselbe mit dem zuerst von Perkin[1]) dargestellten Acetyltrimethylen identisch sei.

Perkin erhielt das Acetyltrimethylen durch Hydrolyse- und Kohlendioxydabspaltung aus dem Acetyltrimethylen karbonsäureester.



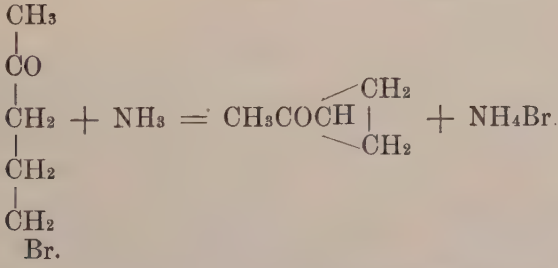
[1]) Ber. 17, 1441.

Auf einem ganz anderen Wege kam Lipp[1]) zum Acetyltrimethylen, indem er das Bromid des normalen Acetylpropylalkohols mit Kalilauge behandelte. Obwohl Lipp vermutete, daß die von ihm auf diese Weise erhaltene Verbindung mit dem von Perkin dargestellten Acetyltrimethylen identisch sein könnte, glaubte er ihr eine andere Struktur zuerteilen zu müssen und faßte sie als ein hydriertes Methylenfurfuran auf.

Wagner und Idzkowska[2]) haben die Identität der von Lipp erhaltenen Verbindung mit dem Acetyltrimethylen Perkins mit Sicherheit nachgewiesen. Die Ketonnatur desselben hatten schon vorher Perkin und Marshall[3]) durch die Darstellung seines Oxims bewiesen.

Ein Semicarbazon des Acetyltrimethylens stellten Kishner und Klawikordow[4]) dar, die dieses Keton durch Oxydation von 1,1-Cykopropylmethyläthylen mit Kaliumpermanganat erhalten hatten.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brompropylmethylketon scheint sich das Acetyltrimethylen durch Austritt von Bromwasserstoff in folgender Weise gebildet zu haben:



Ähnlich wie es Lipp bei der Einwirkung von Ätzkali auf Brompropylmethylketon erhielt.

Zur weiteren Identifizierung desselben stellte ich noch das Oxim und das Semicarbazon her.

---

[1]) Ber. 22, 1207.
[2]) Centralbl. 1898, II, 494.
[3]) Journ. of the Chem. Soc. 59, 865.
[4]) Centralbl. 1911, II, 363.

Oxim des Acetyltrimethylens.

$$CH_3COCOH\,CH\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH_2\end{array}.$$

Zur Darstellung des Oxims des Acetyltrimethylens löste ich 2 g desselhen in wenig Wasser und gab dazu eine konzentrierte wässrige Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin, worauf ich noch 2 g Natriumkarbonat hinzufügte. Nach $^1/_2$ stündigem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade und nach zweitägigem Stehenlassen desselben wurde das Oxim mit Äther ausgeschüttelt.

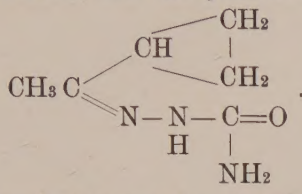
Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein farbloses Öl zurück, welches beim Abkühlen mit einer Kältemischung zum größten Teil in Form von feinen Nädelchen ertarrte. Das kristallisierte Produkt wurde auf einen Tonteller gestrichen, wodurch es von den öligen Beimengungen getrennt wurde und nochmals aus Äther umkrystallisiert. Das reine Oxim schmilzt übereinstimmend mit den Angaben Perkins und Marshalls bei 51°. Es ist in Wasser, Äther, Alkohol und Petroläther leicht löslich.

Die Analyse des Oxims lieferte nachstehendes Resultat:

I. 0.1412 g gaben 0.3127 g CO_2 und 0.1193 g H_2O
II. 0.1401 g gaben 19.0 ccm feuchtes Stickgas bei 23° und 719 mm Barometerstand.
III. 0.2197 g gaben 29.9 ccm feuchtes Stickgas bei 25° und 724 mm Barometerstand.

	Berechnet für $CH_3CNOH\,CH\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH_2\end{array}$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	60.60 %	60.40 %	—	—
H	9.09 »	9.38 »	—	—
N	14.14 »	—	14.42 %	14.37 %

Semicarbazon des Acetyltrimethylens.

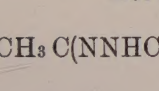


2 g Acetyltrimethylen wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2 g salzsaurem Semicarbazid versetzt, worauf noch die berechnete Menge Kaliumacetat hinzugegeben wurde. Beim Schütteln des Reaktionsgemisches fiel sofort ein weißer Niederschlag von Semicarbazon aus, der abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert wurde. Die einzelnen Kristalle bestanden aus feinen Nädelchen, welche zu Büscheln vereinigt waren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz das Semicarbazon bei 121—122°, während Kishner und Klawikordow den Schmelzpunkt 110—112° angeben.

Die Analyse des Semicarbazons ergab folgendes Resultat:

I. 0.1492 g gaben 0.2786 g CO_2 und 0.1073 g H_2O.

II. 0.2281 g gaben 63.8 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 714 mm Barometerstand.

Berechnet für  :		Gefunden: I.	II.
C	51.06%	50.93%	—
H	7.80 »	7.99 »	—
N	29.78 »	—	29.87%